

ヘリウムイオン注入されたSUS316鋼のマルテンサイト変態

石松, 学

佃, 昇

九州大学応用力学研究所 : 助教授

<https://doi.org/10.15017/4744039>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 82, pp.205-211, 1997-11. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



ヘリウムイオン注入された SUS 316 鋼のマルテンサイト変態

石 松 学* 佃 昇**

概 要

核融合炉真空壁構造材料の候補材料である SUS 316 鋼の粒子負荷による表面劣化現象をシミュレートするため、ヘリウムイオンを室温、473 K、573 K で注入した。その結果生じたマルテンサイト相の注入量依存性、注入温度依存性、1073 K までの焼鈍を行った。マルテンサイト相生成は注入温度が高いと抑制された。室温注入では 873 K 以上でこの相は消失したが、高温注入では 973 K 付近で異常に増加した。このことは材料の劣化が使用温度、温度履歴に極めて大きく依存することを示している。マルテンサイト相は非常に脆性が大きくまた析出相として母相に歪をもたらし、したがって、この相の出現は極力抑制されなければならない。

Key words: stainless steel, martensitic transformation, helium implantaion, x-ray diffraction

1. 緒 言

SUS 316 鋼や SUS 304 鋼等を代表とするオーステナイト系ステンレス鋼をマルテンサイト変態開始温度以下への冷却、または圧延等の強い変形を加えると、もともとの fcc 構造である γ 相から bcc 構造である α' 相に変態する現象が見られる。この他にも電解水素注入法を用いて高濃度の水素注入を行った場合にも同様の現象が起こることが報告されており^{1)~3)}、この場合には水素が固溶することにより結晶格子が弾性的に歪み、さらには弾性限を越えて塑性変形が起こりマルテンサイト変態が起こる。これは応力誘起変態であるとされている。

原子の注入によるマルテンサイト変態として、他にイオン注入によっても生じることが知られている^{4)~6)}。電解注入とイオン注入による状況の最も大きな相違は、後者がマトリックスに大きな損傷を与える点である。注入原子によるマトリックス原子の弾き出しは格子間原子集合体（転位ループなど）や空孔およびその集合体（ボイド、キャビティなど）を生ぜしめる。このような環境下では電解注入の場合とは発生する応力や変態に際しての原子の再配列の機構は大きく異なることが予想される。イオン注入

*九州大学大学院総合理工学研究科（現：日立 ULSI 株式会社）

**九州大学助教授、応用力学研究所

の場合、注入原子の種類、すなわち化学的性質の相違も変態機構に関係することも考えられる。金属元素の注入の場合、マトリックスの組成変化を生じ、その結果としてマルテンサイト変態開始温度(M_s 点)が変化することにより変態が誘起されることがある。軽元素では、ヘリウムはマトリックスに固溶しないが水素は固溶する。同じ応力誘起でも、前者は圧縮応力であり、後者は膨張である。この差異の変態機構への効果は不明である。本研究では、マトリックス中に固溶しないヘリウム原子の注入を行い、注入によって誘起されるマルテンサイト変態の注入量依存性、注入温度依存性、および焼鈍によるマルテンサイト相の安定性を X 線回折法を用いて調べることを目的としている。

2. 実験方法

2.1 ヘリウムイオン注入

本実験では、試料として実用鋼である SUS 316 鋼板 (ニラコ社製) を用いた。試料を大きさ $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ に加工し、試料表面を電解研磨した後、試料をオーステナイト (γ 相) 単相にするため真空中 ($\sim 2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$) にて溶体化処理 (1323 K , 3.6 ks) を行った。この試料について、低エネルギーイオン注入装置 (オリジン電気 (株) 製, RIB-5 D) を用い、イオンの入射角 60° で加速電圧 8 kV の He^+ の注入を行った。この時の注入量はそれぞれ $1.4 \times 10^{21}\text{ He/m}^2 \sim 6.6 \times 10^{22}\text{ He/m}^2$, 注入温度は室温, 473 K , および 573 K である。TRIM-3 D Code から求めた注入ヘリウムと生成損傷量の飛程は約 70 nm , 最大位置はそれぞれ, 40 nm および 25 nm である。この程度のエネルギーのヘリウムはスパッタリング率が大きく、試料表面は剥ぎ取られる⁷⁾。このため生成欠損量は飽和する。 $1.4 \times 10^{22}\text{ He/m}^2$ 以上の注入ではヘリウム濃度、欠陥生成量の深さ分布は一定となる。このときの補正された最大ヘリウム濃度、生成欠陥量はそれぞれ, $6.1 \times 10^{21}\text{ He/m}^2$, 78.3 dpa である。

2.2 X 線回折

注入された試料に対して X 線回折測定を行いマルテンサイト相 (α' 相) の同定を行った。さらにイオン注入により誘起されたマルテンサイト相の安定性を調べるために等時焼鈍実験 (室温注入試料: $373 \sim 1073\text{ K}$, 高温注入試料: $373 \sim 1173\text{ K}$ で 100 K 間隔, 1.8 ks) を行った。X 線回折実験は不純物制御観測装置・結晶解析装置 (理学電気株式会社製回転体陰極型 RU-300 X 線回折装置) を用いた。運転条件は 50 kV - 200 mA である。線源としては試料の構成元素である Fe, Ni, Cr の蛍光 X 線を励起しない CrK_α 特性 X 線をシリコンモノクロメータで単色化して用いた。X 線の検出には位置敏感 X 線検出器 (PSPC) を用いた。注入および損傷領域は試料表面より 100 nm 以下であるので、通常の幾何学的配置では大部分の入射 X 線は注入領域を透過するため、回折強度は非常に小さくなる。そこで、X 線を試料表面に対する入射角度を小さくして (入射角: $\omega = 5^\circ$) 測定を行った。

金属では、一般に、多結晶試料は表面に対して優先配向をもつ。試料作製に際しての圧延によって転位網や粒界の配向が均一でなくなるためである。また、溶体化処理による再結晶化が表面の影響を強く受けるためである。この影響を知るために多結晶試料についてはデバイ写真, 単結晶試料については振動写真, ワイセンベルグ写真を得た。

3. 結 果

室温, 473 K, 573 K でヘリウム注入された試料の SEM 写真を図 1 に示す. 室温注入試料には直径 0.5 μm のプリスターや数 μm のドーム状に割れたフレーキングが観察された. 473 K, 573 K 注入試料では 0.3–0.5 μm の, プリスターの表面が剥落したとみられるフレーキングが観察された.

図 2 に室温注入試料, 473 K 注入試料, 573 K 注入試料の X 線プロファイル変化を示す. 未注入試料の X 線プロファイルでは, 2θ 角の値が 66.8° に γ 相の (1 1 1) 回折ピークのみが観察され, 未注入試料

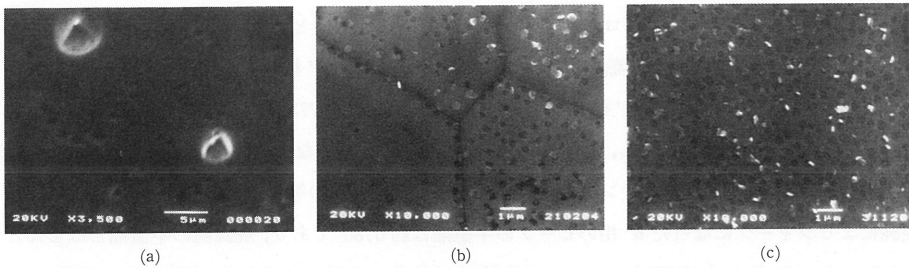


図 1 8keV He^+ を注入された SUS316 鋼の SEM 写真

(a) R. T., $2.8 \times 10^{22} \text{He/m}^2$ (b) 473K, $2.8 \times 10^{22} \text{He/m}^2$ (c) 573K, $2.8 \times 10^{22} \text{He/m}^2$

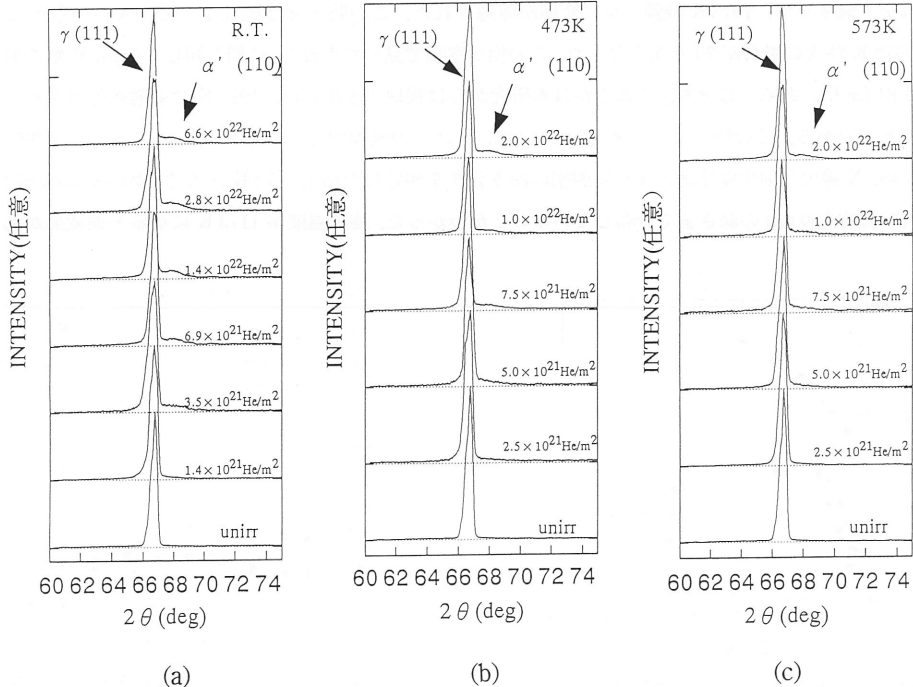


図 2 R. T (a), 473K (b), 573K (c) で注入された試料の X 線プロファイルの注入量依存性

では γ 相のみしか存在しないことがわかる。これに対し、イオン注入された試料では、室温注入の場合が 3.5×10^{21} He/m², 473 K, および 573 K で注入場合が 5.0×10^{21} He/m² でブロードな α' 相 (1 1 0) ピークが現れ、さらに注入量を増加するに従って α' 相の強度が増加した。しかし、 2.0×10^{22} He/m² 以上注入しても変態相の強度比はほぼ一定になった。このことは前述のスパッタリング効果に由来している。これから求めた注入量域内の α' 相と γ 相との強度比と注入量との関係を図 3 に示す。最大注入量での α' 相と γ 相の強度比は注入温度の上昇と共に減少する。すなわち、高温注入では室温注入に比べてマルテンサイト変態が起こりにくかった。

図 4 に 2.8×10^{22} He/m² 室温注入, 2.0×10^{22} He/m² 473 K 注入, 2.0×10^{22} He/m² 573 K 注入後等時焼鈍したときのそれぞれの X 線プロファイルを示す。図 5 に注入量と α' 相と γ 相との強度比の関係を示す。室温注入試料の場合、等時焼鈍によってブロードであった α' 相ピークが徐々にシャープになった。これに加えて、773 K までは α' 相と γ 相との強度比が増加し、773 K で強度比が最大となった。873 K 以上の焼鈍により α' 相は減少し、1073 K では完全に γ 相単相になった。この挙動は Fe-18Cr-8Ni に 50 % の冷間加工を施してマルテンサイト変態を生じさせた試料の等時焼鈍実験⁹⁾と一致している。

焼鈍によりシャープになった α' 相のピークの半値幅は約 0.80° であり、焼鈍前の半値幅とほとんど変わらなかった。473 K および 573 K で 2.0×10^{22} He/m² 注入した試料の場合は、室温注入と同様に、温度の増加とともにブロードであったピークが徐々にシャープになり、強度比も増加した。しかし、室温注入では 873 K 以上でオーステナイト相への逆変態が始まったが、高温注入の場合、873 K ~ 973 K でも α' 相は全く減少せず、1073 K 焼鈍で更に変態が促進された。この時の強度比は 473 K 注入の場合が 35.7 %, 573 K 注入の場合が 70.6 % となった。この相が室温で見いだされた α' 相と同じものか、性質を異にする相 (α 相, あるいは σ 相) であるかは本研究からは判別できないが、1073 K で変態が促進されていることが分かる。この強くなった α' 相ピークは、イオンの飛程内で 100 % α' 相であるとしても説明できない。X 線の入射角変化法により変態相の深さ分布を測定した結果、473 K 注入では約 400 nm, 573 K 注入では約 800 nm の深さまで分布していることがわかった。焼鈍温度が 1173 K になると逆変態が起こ

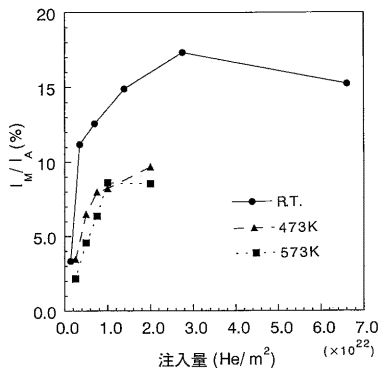


図 3 γ 相に対する α' 相の強度比の注入量依存性

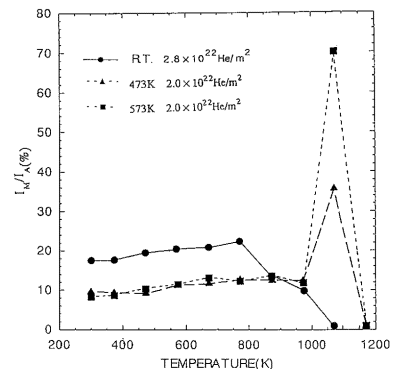


図 4 γ 相に対する α' 相の強度比の焼鈍による変化

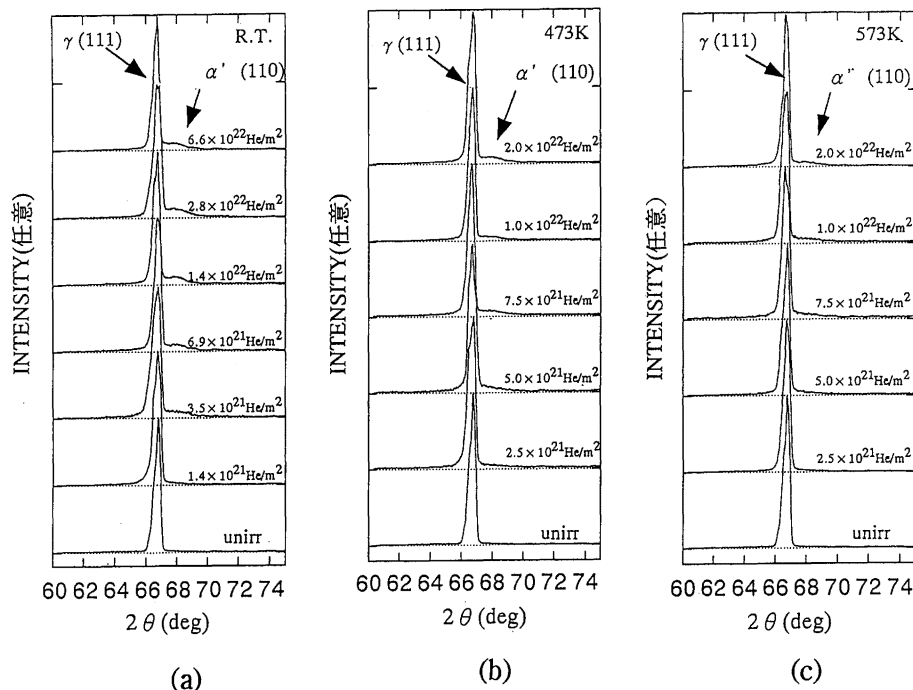


図5 R.T.(a), 473K (b), 573K (c)で注入された試料のX線プロファイルの焼鈍による変化

り、 γ 相単相になった。また、半値幅は焼鈍前とほとんど変わらなかった。

α' 相 $\langle 110 \rangle$ 反射のブラッグ角は γ 相 $\langle 111 \rangle$ のそれと近いので強度や半値幅を得るにはプロファイルフィッティングを行う必要がある。ガウス関数を用いたX線プロファイルのフィッティングから α' 相のピークの半値幅を求め、それに対応する結晶粒径を求めた。粒径は室温注入の場合27 nm、高温注入の場合23 nmであった。 α' 相のプロファイルは焼鈍によって若干シャープになるが、その温度は再結晶温度以下で起こるので結晶粒の粗大化ではなく歪の開放によって歪ブロードニングの減少と考えている。

多結晶試料のデバイ写真によると、 γ 相の $\langle 110 \rangle_\gamma$ は表面に垂直方向を中心に分布しており、 $\langle 100 \rangle_\gamma$ は表面からやや傾いて、 $\langle 111 \rangle_\gamma$ は大きく傾いて分布している。一方、 α' 相については、 $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ は表面から傾いて分布している。 $\langle 100 \rangle_{\alpha'}$ は観測されなかったが、このことは $\langle 100 \rangle_{\alpha'}$ が表面と平行であることを示している。 γ 相と α' 相の方位関係を更に詳しく調べるために単結晶室温注入試料のワイゼンベルグ写真を得た。これによると、 α' 相の $\langle 110 \rangle_{\alpha'}$ と γ 相の $\langle 100 \rangle_\gamma$ は一致した。

4. 考 察

4.1 イオン注入によるマルテンサイト変態の変態機構

オーステナイト鋼中のマルテンサイト変態は変形などにより発現することはよく知られている。水素、

ヘリウム、希ガス等のイオン注入によるマルテンサイト変態の機構も注入原子によって母相格子が歪まされる応力誘起変態であるとされている。ヘリウムイオン注入の場合、ヘリウムはマトリックスに固溶しないので、ガス集合体を形成し、その結果、ガス圧により内部応力を生じてマルテンサイト変態が起こる機構である。水素イオン注入の場合もマルテンサイト変態は生じるが、水素はマトリックスに固溶し得る。電解水素注入によるマルテンサイト変態は水素がマトリックス格子を膨張させるためこの変態が生じるとされている。ヘリウムの場合が圧縮変形であるのと対照的である。このいずれもが同様に作用するのか、詳細な議論は今後の研究を待たねばならない。

イオン注入温度の上昇すると生成された欠陥およびヘリウム原子は熱的に活性化して動き易くなる。そのため、ヘリウムバブルは粗大化し、圧力は低下する。変態量の低下はこのことを反映していると考えられる。SEM 写真にみられる高温におけるバブルの粗大化、表面剝落の促進は格子歪の開放を助長すると考えられる。高温における変態相の減少はこのことから理解される。

SUS 316 鋼の焼鈍材に電解注入を行うと、水素による応力誘起変態が起こり、 α' 相や準安定相である ϵ マルテンサイト相が析出することが報告されている。しかし、今回の実験では Hayashi ら⁹⁾ の報告と同様に α' 相の析出のみで ϵ 相の出現はなかった。イオン注入でのマルテンサイト変態では ϵ 相が生じないものと思われる。この理由として考えられるのは、SUS 316 鋼の加工材における電解注入では、 ϵ 相がほとんど析出しないことが報告されていることから、イオン注入時に大量に導入された転位などの欠陥により、 ϵ 相の形成に必要な部分転位の運動が抑制されて ϵ 相が析出しないためと考えられる。

4.2 高温の変態相

高温における bcc 相 X 線回折ピークの異常な増大はこの相がヘリウムの飛程の 5~8 倍の深さまで変態相が存在していることを示している。すなわち、この深さまで注入ヘリウムあるいは欠陥が存在している。この相の出現には 2 つの可能性が考えられる。1 つは熱的にこの深さまで移動したヘリウムによる応力誘起変態であり、他の 1 つは、照射導入欠陥のうち、溶媒原子の Fe に対してアンダーサイズである Ni が結晶粒界などの照射点欠陥の消滅場所に偏析してマトリックス中の Ni 濃度が減少してマルテンサイト変態が起こる機構⁹⁾ である。しかし、空孔も Ni の格子間原子も独立に動き、Ni の格子間原子が消滅しにくく Ni の偏析が起こりやすい高温注入で相変態しにくいことから、注入直後に起こったマルテンサイト変態の変態機構は内部ストレスによって起こる機構が支配的だと思われる。しかし、等時焼鈍での 1073 K における変態機構には He の放出や拡散、Ni 原子のシンクでの析出が十分に考えられ、この現象を定性的に述べるには他の手法と組み合わせる必要がある。

4.3 マルテンサイト相と母相の方位関係

マルテンサイト相と母相の方位関係については数多くの合金系について調べられており、fcc 相から bcc 相への変態については Kurjumow-Sachs (K-S), Nishiyama (N) の機構が知られている。それによると、おおよそ $\langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$ である。しかるに本実験からは $\langle 100 \rangle_\beta \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$ という結果を得た。この方位関係は従来のものと一致しない。この相違が照射という環境、すなわち、照射欠陥や

ヘリウムの存在に起因するのか、あるいは単結晶表面方位が関係しているのかもしれない。さらなる研究の蓄積が必要である。

5. ま と め

オーステナイト型 316 ステンレス鋼に 8 keV ヘリウムイオンを室温, 473 K, 573 K で注入して以下の結果を得た。

- (1) ヘリウムの注入によって体心型マルテンサイト相である α' 相が生じた。この変態は注入ヘリウムによって引き起こされた応力誘起変態である。電解水素注入の場合に生じた ϵ マルテンサイト相は観察されなかった。
- (2) 注入量の増大と共にマルテンサイト変態は促進されたが 2.0×10^{22} He/m² で飽和した。
- (3) 注入温度を上昇させると変態相の生成は減少した。これは、注入ヘリウムや照射導入欠陥の熱的活性化によってヘリウムバブルの圧力増大が抑制されたためと考えられる。
- (4) 室温注入の場合、マルテンサイト相は約 873 K でオーステナイト相へ逆変態し消失したが、高温注入の場合、973 K 付近で異常な変態の促進が観測された。
- (5) マルテンサイト相とオーステナイト相の方位関係は $\langle 1\ 0\ 0 \rangle_\alpha \parallel \langle 1\ 1\ 0 \rangle_\beta$ であった。これは従来知られている Kurjumow-Sachs, Nishiyama の方位関係とは異なる。

参 考 文 献

- 1) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum, Met. Trans. **13A** (1982), 1355-1365.
- 2) P. Rosenak and D. Eliezer, J. Mat. Sci. **19** (1984), 3873-3879.
- 3) N. Tsukuda and T. Arai, Proc. Japan Academy **69B** (1993), 95-99.
- 4) N. Hayashi, I. Sakamoto and T. Takahashi, J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 756-759.
- 5) E. Johnson, A. Johansen, L. Grabaek, N. Hayashi and I. Sakamoto, Nucl. Instr. Meth. **B19/20** (1987) 171.
- 6) 坂本 勲, 電子技術総合研究所集報 **57** [4] (1993), 423.
- 7) Y. Yamamura, Y. Itikawa and N. Itoh, Report IPPJ-AM-26 Inst. Plasma Phys., Nagoya University (1983).
- 8) P. Marshall, AUSTENITIC STAINLESS Microstructure and Mechanical Properties, Elsevier Applied Science Publishers (1984).
- 9) 高橋平七郎, 竹山太郎, 日本金属学会会報 **21** [8] (1983), 702.

(平成 9 年 6 月 30 日 受理)